

## 公開特許公報

昭53—74571

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 J 9/26 //  
H 01 M 2/16

識別記号  
1 0 2

⑥日本分類  
25(5) H 22  
57 C 134

庁内整理番号  
7311—37  
7239—51

④公開 昭和53年(1978)7月3日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ④多孔性フィルムを製造する方法

②特 願 昭51—149435

②出 願 昭51(1976)12月14日

⑦発 明 者 佐藤栄二

延岡市旭町6丁目4100番地 旭

化成工業株式会社内

同

花田義昭

⑦発 明 者 佐藤英男

延岡市旭町6丁目4100番地 旭  
化成工業株式会社内

⑦出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1丁目25番  
地ノ1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多孔性フィルムを製造する方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 耐熱性を有する芳香族重合体と、この重合体に対するアミド系溶媒との混合物の成型体を、固化温度以下に維持しつつアミド系溶媒を除去することを特徴とする多孔性フィルムを製造する方法
- (2) 特許請求の範囲が1項において、耐熱性を有する芳香族系重合体構成単位の少くとも50モルパーセント以上が芳香族ポリアミドであることを特徴とする多孔性フィルムを製造する方法。
- (3) 特許請求の範囲が2項において、耐熱性を有する芳香族系重合体構成単位の少くとも80モルパーセント以上がメタフェニレンイソフタルアミドからなることを特徴とする多孔性フィルムを製造する方法。
- (4) 特許請求の範囲が2項において耐熱性を有する芳香族系重合体構成単位の少くとも80モル

パーセント以上が平行軸（共軸）系全芳香族ポリアミドからなることを特徴とする多孔性フィルムを製造する方法。

- (5) 特許請求の範囲が1項において、耐熱性を有する芳香族重合体と、この重合体に対するアミド系溶媒との混合物の成型体を、アミド系溶媒の融点以下に維持することを特徴とする多孔性フィルムを製造する方法。
- (6) 特許請求の範囲が1項において、アミド系溶媒を昇華除去することを特徴とする多孔フィルムを製造する方法。
- (7) 特許請求の範囲が1項において、アミド系溶媒を抽出除去することを特徴とする多孔フィルムを製造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、多孔性フィルムを製造する方法に関する。更に詳しくは、特に電池用セパレータ膜として有用な耐熱性、耐薬品性、寸法安定性にすぐれ、かつ、内部抵抗の小さい多孔性フィルムを製造する方法に関する。

従来、電池用セパレーター素材としては、木材、多孔性エポナイト板等が利用されていたが、耐薬品性に劣り、またセパレーターとして目的を達成する為には数mmの厚みを必要とし、電池が大型化する等の欠点を有していた。これらの欠点を補うものとして、セロファン、ナイロン不織布、あるいはポリ塩化ビニル、ポリスチレン系などの樹脂の使用が提案されて来た。近年電気機器の革新などに伴つて、充放電効率の高い高性能電池、例えばニッケル-カドミウム系、あるいは酸化銀-亜鉛系などの所謂アルカリ電池等の要求が高まりつつある。それに伴つて、鉛電池等の比較的温和な条件で使用されて来た従来のセパレーター素材では、耐薬品性、耐熱性、あるいは寸法安定性などが不充分であり、高性能電池本来の特性を充分に発揮できないという欠点が指摘された。

一方、最近合成重合体、特に芳香族系重合体は耐熱性、耐薬品性あるいは力学的性質にすぐれ、かつ電気的特性にもすぐれている為電気関

係分野の材料素材としての用途開発が盛んに行われ、これらの所謂芳香族系重合体のシート状物をこのようなセパレーター膜として使用する試みがなされている。

しかしかかる重合体は不融性であり、成型法として溶液成型法以外に適当な成型法がなく、従来の溶液成型法では、脱溶媒に際してこの重合体が凝集沈殿する為不均一なマイクロボイドが発生し、更にその為に引張り強度などの力学的性質に劣つた成型品しか得られず、電池用セパレーター膜あるいはその他の均一な多孔性を必要とする透析膜等として使用出来ないという欠点を有していた。

本発明は、かかる欠点のない、均一多孔性であり、耐熱性、耐薬品性にすぐれ、かつ、力学的性質にすぐれたフィルムを得るため、鋭意研究を進めた結果、耐熱性を有する芳香族系重合体とアミド系溶媒とから実質的になる溶液を、この溶液が固化する温度以下の薄膜状となし、この温度を保つたまま溶媒を除去することによ

り、極めて均一多孔性、力学的性質にすぐれたフィルムが得られることを見出し、本発明法を完成したものである。

すなわち本発明は、耐熱性を有する芳香族重合体と、この重合体に対するアミド系溶媒との混合物の成型体を、固化温度以下に維持しつつアミド系溶媒を除去することを特徴とする多孔性フィルムを製造する方法である。

なお、本発明における「固化」とは、溶媒がこの溶液の系外にほとんど移動することなく固体状あるいはガラス状になることを意味するものであり、従つて通常溶液中でみられるような重合体分子の運動が極度に阻害されているか、あるいは停止されている状態にあるものを意味する。

本発明においては、少なくとも固化温度以下にある成型物からこの温度を保つたまま、すなわち重合体分子の運動が極度に阻害されるかあるいは実質的に停止されたまま脱溶媒されるため、通常の溶液から脱溶媒成型される除にみられる

ような、重合体が凝集沈殿することによつておこる不均一なマイクロボイドの発現がなく、極めて均一性に富んだ、空孔率が高く、かつ、均一多孔性の故に力学的性質にすぐれた多孔質フィルムを得ることが出来る。更に孔径は、重合体溶液の濃度、冷却速度を変えることによつて容易に変えられるという大きな利点をも有している。

本発明にいう耐熱性を有する芳香族系重合体とは、主鎖のかかなりの部分が芳香環よりなり、少なくとも150℃以上、好ましくは250℃以上の軟化点を有し、少なくとも150℃以上好ましくは180℃以上の温度で空気中で長時間使用しても大きな物性の変化を生じない重合体を意味する。

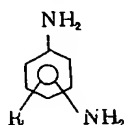
かかる重合体としては例えば次のようなものがあげられる。

#### 1. 芳香族ポリアミド

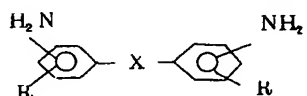
- ① 芳香族環を有するジカルボン酸の好適には酸ハライド等の高活性誘導体と芳香族環を有

するジアミンとから得られる芳香族ポリアミド。

芳香族ジアミンとしては、下式〔1〕及び〔2〕で表わされる芳香族ジアミン、例えばメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、トリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等があげられる。



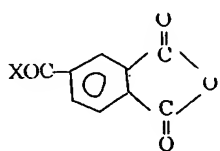
〔1〕



〔2〕

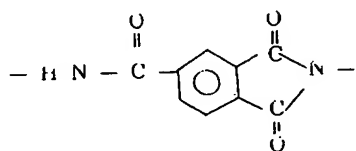
但し式〔1〕、〔2〕中、Rは水素、炭素数1～5の低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基あるいはハロゲン原子である。  
Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ である。

1-①の芳香族ジアミンと下式〔3〕であらわされる芳香族三塩基酸の高活性誘導体との反応により得られる式〔4〕で表わされる単位を有する芳香族ポリアミドイミド。芳香族三塩基酸としては例えばトリメリット酸無水物があげられる。



〔3〕

(但し式〔3〕中、Xはハロゲン原子である。)



〔4〕

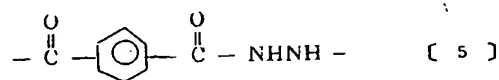
## ② 芳香族ポリアミドヒドラジド。

例えば、テレフタル酸あるいはイソフタル酸等の芳香族二塩基酸ジヒドラジドと、芳香族二塩基酸ジハライドとの縮合反応によつて得られる式〔5〕の構造単位を有するポリアミドヒドラジド。これらはメチル基、アルコキシ基、

また芳香族環を有するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸あるいはこれらの核置換誘導体等があげられる。これらの芳香族ジアミンあるいは芳香族二塩基酸ジハライド等は、夫々1種のみからなる場合は勿論2種以上の混合物であつても良い。

- ② 芳香族環を有するアミノカルボン酸を好適には活性化して縮合した芳香族ポリアミド。例えばアミノカルボン酸として、パラあるいはメタアミノ安息香酸、パラアミノメチル安息香酸を使用した1種のみからのホモポリマーであつても良く、2種以上のアミノカルボン酸の共重合ポリマーであつても良い。
- ③ 前記①②を共重合した芳香族ポリアミド。代表的なものとして、例えばメタフェニレンジアミン、イソフタル酸ジクロライド、パラアミノ安息香酸クロライド塩酸塩の3成分からなるポリアミド等があげられる。
2. 含窒素ポリ複素環状化合物
- ① 芳香族ポリアミドイミド

ハロゲン原子等の不活性の置換基を有しても差し支えない。



〔5〕

## ③ 芳香族ポリイミド

例えばピロメリット酸二無水物で代表される芳香族テトラカルボン酸二無水物と、前記①であげられた芳香族ジアミンとから得られる芳香族ポリイミド

④ その他芳香族ポリベンツイミダゾール、ポリベンツオキサゾール、ポリベンツチアゾール等夫々対応する原料(モノマー)から溶液重合法によつて得られる含窒素ポリ複素環状化合物等があげられるが、ここに記載した以外の芳香族系重合体であつても差し支えない。

特に好ましい耐熱性を有する芳香族系重合体としては、重合体構成単位の少なくとも50モルパーセント以上が芳香族ポリアミドからなるものである。殊に、耐熱性を有する芳香族系重合体中にメタフェニレンジアミンイソフタルアミドが

80モルパーセント以上の場合に最も好ましい多孔性フィルムを製造することができる。

また耐熱性を有する芳香族系重合体の構成単位の少なくとも80モルパーセント以上が平行軸（共軸）系全芳香族系ポリアミドの場合も良好な多孔性フィルムを与える。

本発明において、これらの耐熱性を有する芳香族系重合体を溶解する溶媒としては、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチルピロリジン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等のいわゆるアミド系溶媒あるいはジメチルスルフォキシドがあげられる。これらの溶媒は単独で使用され得ることは勿論、2種以上の混合物であつても良いし、必要に応じて溶解性を向上させる為に例えば塩化リチウム、塩化カルシウムあるいは塩化マグネシウム等の少量の無機塩を添加しても良い。

本発明法において成型体を形成するための重

合体溶液は、前述のアミド系溶媒に、この重合体を溶解することによつて得られるが、更にはアミド系溶媒中、溶液重合法によつて得られた溶液そのまま、あるいは希釈、濃縮、中和などの処理をほどこしたものであつても良い。このようにして得られた溶液の重合体濃度は、重合体の構造、溶媒等により異なるが、2重量パーセント以下であると溶液の粘度が低く薄膜状フィルムにする為の成型が困難であり、得られるフィルムの性能あるいは生産性が低下し好ましくない。また30重量パーセント以上となると不溶部分を生じるようになり、フィルムの多孔性に悪影響を及ぼすばかりか、操業上困難となる。従つて好適な溶液の濃度範囲は2重量パーセント〜30重量パーセント、特に5〜25重量パーセントであるのが好ましい。

このようにして得られた重合体溶液が固化する温度は、重合体の構造、濃度、溶媒の構造あるいはこれらの組合せ等により異なるが、通常の場合、室温以下、主に0℃以下であり、特に

この重合体溶液を構成する溶媒の融点以下であれば、固体状もしくはガラス状となる。

このような重合体溶液から成膜する為には、この重合体溶液を固化温度以上の温度で、スリットダイ等を通して押し出し成型したのち、少くとも固化温度以下にある不活性な非凝固性気体中で可能な限りすみやかに固化せしめる方法、固化温度以下にある不活性な非凝固性気体中に押し出し成型固化させる方法、あるいは液体窒素等の低温不活性冷媒中で、この重合体が凝集沈殿する以前に成型、固化させる方法等いずれでも良い。更にこのような方法によつて一旦固化させた成型物の固化を完全に行うために、より低温の不活性な非凝固性気体、あるいは液状冷媒により冷却することはむしろ好ましいことであるが、いずれの方法によつても、本発明の目的を達成する為には、固化以前に溶液から溶媒が蒸発するなどによつて揮散し、組成が著しく変化することは好ましくない。尚ここにあげた不活性な非凝固性気体とは、実質的にこの気

体が溶媒に溶解し、反応しないものであり、例えば空気、窒素、ヘリウム等があげられるが、少量であれば、反応性気体、例えば水蒸気、炭酸ガス等を含んでいても差し支えない。

このようにして得られた、固化温度以下にある成型物から溶媒を除去するには、この温度での溶媒の蒸気圧以下の減圧度として昇華除去する方法、あるいは固化温度以下にある成型物を、この溶媒の抽出剤中に投じ、抽出除去する方法のいずれでも良い。昇華除去する方法を選択する場合には、少くとも溶媒量が5.0重量パーセント以下、特に40重量パーセント以下となるまで昇華させるのが好ましく、50重量パーセント以上含有している場合には、室温付近にもとした時に再溶解化、重合体分子の運動の活発化等がおこり、均一多孔性あるいはフィルムの力学的性質を低下させ、本発明の目的を十分に達成しない。50重量パーセント以下の含有率であるフィルムは、室温付近にもどしても低温で形成された多孔性を保持しており、残りの溶

媒は室温以下の温度にある通常の沈澱剤、抽出剤等によつて除去され、ついで水洗処理により脱溶媒が完了される。

一方、固化温度以下にある成型物から溶媒を抽出除去する方法においては、固化状態を保つたまま抽出する為に、少くとも50重量パーセント以上はこの固化温度以下の液状抽出剤中で脱溶媒する必要がある。このような液状抽出剤としては、この溶媒を、固化温度以下で溶解しうる不活性な液状媒体であればよく、例えばドライアイス-アセトン、ドライアイス-メタノール等の冷媒があげられる。

このようにして得られた残溶媒量が50重量パーセント以下であるフィルムは、更にこの冷媒中あるいは前述の、室温以下の温度にある通常の沈澱剤、抽出剤等によつて脱溶媒され、ついで水洗により脱溶媒が完了される。ここでいう通常の沈澱剤、抽出剤とは、実質的に重合体を溶解せず、かつこの溶媒に相溶性のものであればよく、例えば、メタノール、エタノール、エ

チレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の1価アルコール類、多価アルコール及びその水溶液、アミド系溶媒の水溶液、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、硝酸カルシウム等の無機塩の水溶液あるいはこれらの塩とアミド系溶媒、水との3成分からなる組成液等があげられる。特に経済上、取り扱い操作上から、水若しくは無機塩の水溶液、無機塩-アミド系溶媒水溶液、メタノール、エタノール、及びこれらの低級アルコールの水溶液が好ましい。

このようにして得られたフィルムは、このまま実用に供されるが、必要な場合には力学的性質を向上させる目的で、延伸及び/又は熱処理がほどこされる。熱処理の条件は重合体の構造、フィルムの用途等により詳細は異なるが、加熱によつて数パーセント収縮を起こすので、緊張下に150℃以上で行うか、またはたて方向、よこ方向、あるいはたて、よこ両方向に延伸しながら行う方法が好ましい。加熱は熱板加熱、

雰囲気加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱などのいずれの方法でも良いが、特に250℃以上の高温で処理する場合には熱劣化を防ぐ為に、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性気体中で行うことが望ましい。

以上の方法によつて得られた多孔性フィルムの孔径は、走査型電子顕微鏡によつて測定されるが、数Å乃至100μであり、空孔率は次式(1)で測定算出される値で30パーセント以上である。

$$\text{空孔率} = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

但し式(1)中  $\rho_0$ : フィルム形成する重合体の密度

$\rho_f$ : 得られた多孔性フィルムの見かけ密度

またJ I S C2313の方法により測定される電池用セパレーター膜としての電気抵抗は $0.004\Omega \cdot 100\text{cm}^2/\text{枚}$ 、多くの場合 $0.002\Omega \cdot 100\text{cm}^2/\text{枚}$ 以下であつて、極めてすぐれたセパレーター膜としての性質を示す。

本発明法によつて製造された多孔性フィルムは前述の電池用セパレーター膜以外の用途とし

て、力学的性質、耐熱、耐薬品性等にすぐれていることから、逆浸透用膜、タンパク質溶液の濃縮、電気透析用膜等の各種透過膜あるいは多孔性を利用した吸着材として広く使用することが出来る。

次に本発明における主要な測定値について、測定方法の説明、及び実施例によつてより詳細に説明する。

固有粘度; 9.5%硫酸中で濃度0.5g/100mlとして30℃で測定した。

引張り強; J I S P8113の方法に準じて行い伸度 kg/cm<sup>2</sup>及びパーセントで表わした。

電気抵抗; J I S C2313の方法に準じて行い $\Omega \cdot 100\text{cm}^2/\text{枚}$ で表わした。

空孔率; 重合体の密度と得られたフィルムの見かけ密度より本文中(1)式により算出しパーセントで表わした。

孔径; 走査型電子顕微鏡により測定しÅあるいはμで表わした。

## 実施例 1.

塩化リチウム 15 g を含む N,N ジメチルアセトアミド 410 ml に、固有粘度  $\eta_{inh}$  1.52 であるポリメタフエニレンイソフタルアミド 110 g を室温下で溶解した。この溶液をガラス板上に流延し、 $-72^{\circ}\text{C}$  の窒素雰囲気中で冷却固化させた。ついで得られたこのガラス状物をドライアイス-アセトン中 ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) に入れ、4 時間溶媒を抽出した。終了後得られたフィルムの 1 部より残溶媒量を求めたところ 21 % であつた。このフィルムをついで水中で洗浄し、脱溶媒を完了した。得られたフィルムの物性測定の結果は次のとおりであつた。

フィルム厚さ; 80  $\mu$   
 孔 径; 0.05 ~ 0.25  $\mu$   
 空 孔 率; 48 %  
 引張り強度; 4.3 kg/cm<sup>2</sup>  
 引張り伸び; 26.5 %  
 電気抵抗; 0.0005  $\Omega$ . 100 cm/枚

ーセント及びパラフエニレンジアミン 10 モルパーセントからなるジアミン成分と、イソフタル酸ジクロライドとから低温溶液重合法によつて得られた固有粘度  $\eta_{inh}$  1.86 の共重合体 75 g を、塩化カルシウム 10 g を含むジメチルスルフォキシド 490 ml に溶解した。この溶液をガラス板上に流延し、ついで  $-70^{\circ}\text{C}$  の窒素雰囲気中で固化させたのち、系内を  $10^{-5}$  mmHg とし、7 時間溶媒を昇華させた。得られたフィルムの一部から残溶媒量を測定したところ 34 % であつた。残りのフィルムを更に、ドライアイス-メタノール中に入れ脱溶媒し、ついで水中に投じ洗浄した。得られたフィルムは淡黄色半透明であつた。このフィルムの物性は次の通りであつた。

フィルム厚さ; 40  $\mu$   
 孔 径; 0.005 ~ 0.010  $\mu$   
 空 孔 率; 51 %  
 引張り強度; 5.6 kg/cm<sup>2</sup>  
 引張り伸び; 12.3 %

## 実施例 2.

実施例 1 で得られたフィルムをステンレス製の枠に張り、 $200^{\circ}\text{C}$  の熱風乾燥機中で熱処理を行つた結果、引張り強度 9.8 kg/cm<sup>2</sup>、引張り伸び 11.7 % であり、熱処理により力学的性質が向上することが認められた。

## 比較例

実施例 1 で得られた溶液を、同様に  $-72^{\circ}\text{C}$  の窒素雰囲気中で冷却固化した。ついでドライアイス-アセトン中に投入し 1 時間溶媒抽出を行つた。

得られたフィルムを室温中に放置したところ一部再溶解化がおこり、ガラス棒で触れると粘がついた。一部をとつて残溶媒量を測定した結果、68 % であつた。このフィルムを水洗する為に水に投入したところ、部分的に失透し、不均一で、引張り強度も 2.1 kg/cm<sup>2</sup> と低く、粗悪なフィルムであつた。

## 実施例 3.

4,4'-ジアミノジフエニルメタン 90 モルバ

電気抵抗; 0.001  $\Omega$ . 100 cm/枚

## 実施例 4.

1000 ml の N-メチル-2-ピロリドンに塩化カルシウム 33.3 g 及びパラフエニレンジアミン 16.2 g を溶解し、 $0^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ついで粉末状のテレフタル酸ジクロライド 31.5 g を一時に加えて重合させた。得られた重合体溶液の一部をとり出し、ミキサー内の水中に投じて、重合体を沈澱させ、洗浄乾燥後固有粘度  $\eta_{inh}$  を測定したところ 3.18 であつた。残りの重合体溶液をガラス板上に流延し、 $-30^{\circ}\text{C}$  の窒素雰囲気中で固化させた。ついで実施例 1 と同様に処理をし、フィルムを得た。フィルムの物性は次の通りであつた。

孔 径; 0.001 ~ 0.005  $\mu$   
 空 孔 率; 37 %  
 引張り強度; 11.4 kg/cm<sup>2</sup>  
 引張り伸び; 3.7 %  
 電気抵抗; 0.0018  $\Omega$ . 100 cm/枚

## 実施例 5.

トリメリット酸無水物クロライド，及び4,4'-ジアミノジフェニルメタンとから得られた固  
有粘度 1.17 の芳香族ポリアミドイミドを濃度  
が 8.7 % になるようにした以外は実施例 1 と全  
く同様の方法によりフィルムを得た。

孔 径； 0.05 ~ 0.5  $\mu$

空 孔 率； 43 %

引張り強度； 4.9 kg/cm<sup>2</sup>

引張り伸度； 7.9 %

電気抵抗； 0.0025 $\Omega$ .100cm<sup>2</sup>/枚

特許出願人 旭化成工業株式会社